

[1] R. Feinauer, Angew. Chem. 79, 189 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 178 (1967).

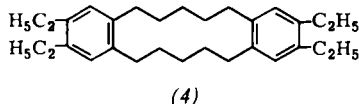
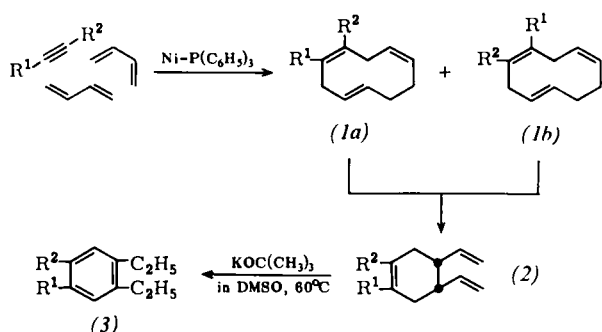
[2] R. Feinauer, unveröffentlichte Ergebnisse.

[3] R. Feinauer u. E. Henckel, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

Darstellung tri- und tetrasubstituierter Aromaten

Von P. Heimbach und R. Schimpf[*]

4,5-Disubstituierte *cis,cis,trans*-1,4,7-Cyclodecatriene (1a) und (1b) lassen sich an einem Nickel-Katalysator mit Triphenylphosphin als zusätzlichem Liganden in hohen Ausbeuten aus 1,3-Butadien und disubstituierten Alkinen darstellen^[1]. Werden monosubstituierte Alkine eingesetzt, so erhält man die entsprechenden zehngliedrigen Ringe in Ausbeuten von nur 40–70%, bezogen auf das Alkin. Die Cyclodecatriene (1a) und (1b) sowie die aus ihnen durch eine sterisch einheitlich verlaufende Valenzisomerisierung^[2] entstehenden 1,2-disubstituierten *cis*-4,5-Divinylcyclohexene (2) eignen sich für weitere Synthesen^[3]. Aus (2) lassen sich durch Isomerisierung u.a. mit Kalium-*tert*-butanolat in Dimethylsulfoxid^[4] bei vollständigem Umsatz in praktisch quantitativer Ausbeute z.B. sonst schlecht zugängliche Aromaten vom Durol-Typ wie (3) darstellen.



Verb.	R ¹	R ²	K _p (°C/Torr) (F _p (°C))	n _D ²⁰ (gef.)	n _D ²⁰ (Lit.)	(Lit.)
(3a)	CH ₃	CH ₃	106/14	1,5080	1,5095	[5]
(3b)	C ₂ H ₅	CH ₃	111/13	1,5060		
(3c)	—(CH ₂) ₁₀ —		(31,5–32)			
(3d)	C ₂ H ₅	H	93/12	1,5010	1,5009	[6]
(4)			(149–150)			

IR- und ¹H-NMR-Spektren sind in Übereinstimmung mit den angegebenen Strukturen. (3a) kann zu Pyromellitsäure oxidiert werden. (3d) läßt sich auch aus 1,2,4-Trivinylcyclohexan, das bei der thermischen Isomerisierung des 1,5,9-Cyclodecatriens entsteht^[1], bei vollständigem Umsatz in praktisch quantitativer Ausbeute gewinnen.

Die Isomerisierung von Trivinylcyclohexan gelingt auch mit Lithium in Äthyldiamin oder Natrium in *o*-Chlor-toluol^[6], jedoch beträgt die Ausbeute bei einem Umsatz von 90% nur 61%. Anstelle von Butadien haben wir für die Synthese von (3) auch substituierte 1,3-Diene eingesetzt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

0,15 mol (2) werden mit 15 mmol Kalium-*tert*-butanolat und 35 ml Dimethylsulfoxid 4 bis 24 Std. auf 60°C erhitzt (Kontrolle z.B. über Brechungsindex). Danach wird bei 10^{−4} Torr alles Flüchtige entfernt und anschließend kondensiert.

Aus dem Kondensat wird das DMSO mit Wasser herausgewaschen und das zurückbleibende (3) getrocknet. Umsatz und Ausbeute: 98–100%.

Eingegangen am 12. Juli 1968 [Z 821]

[*] Priv.-Doz. Dr. P. Heimbach und Dipl.-Chem. R. Schimpf
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] G. Wilke u. P. Heimbach, Angew. Chem. 75, 10 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 105 (1963); W. Brenner, P. Heimbach, K. J. Ploner u. G. Wilke, unveröffentlicht.

[2] P. Heimbach, Angew. Chem. 76, 859 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 702 (1964).

[3] P. Heimbach, Angew. Chem. 78, 983 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 961 (1966); P. Heimbach u. W. Brenner, Angew. Chem. 78, 983 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 961 (1966).

[4] Siehe D. Martin, A. Weise u. H. J. Niclas, Angew. Chem. 79, 340 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 318 (1967).

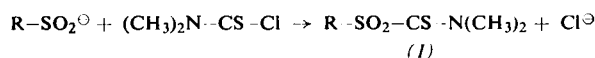
[5] W. Ried u. K. Wesselborg, Naturwissenschaften 46, 142 (1959).

[6] F. Derichs, W. Schade, O. Glasauer u. W. Franke, Liebigs Ann. Chem. 687, 116 (1965).

Die S-Thioacylierung des Sulfinatanions: Darstellung und Eigenschaften einiger Sulfonylformamide, -thioformamide und -formamidine

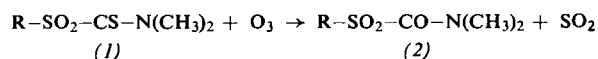
Von A. Senning, O. Nørgaard Sørensen und Ch. Jacobsen[*]

Während die Umsetzung von Metallsulfinaten mit Säurechloriden bekanntlich unter *O*-Acylierung gemischte Anhydride liefert^[1], beobachteten wir, daß die Thioacylierung mit *N,N*-Dimethylthiocarbamylchlorid am Schwefelatom stattfindet.



Die *N,N*-Dimethylsulfonylthioformamide (1) (siehe Tabelle 1) sind gelbe, kristalline Verbindungen, deren IR-Spektren die erwarteten Sulfonylbanden enthalten (was zusammen mit ihrer Stabilität gegen hydrolytische Einflüsse und ihren verhältnismäßig hohen Schmelzpunkten gegen das Vorliegen der isomeren gemischten Anhydride $R-SO-O-CS-N(CH_3)_2$ spricht) und deren *N*-Methylgruppen bei Zimmertemperatur kernmagnetisch nichtäquivalent sind. Die Pyrolyse von (1a) bei 200°C liefert in undurchsichtiger Reaktion u.a. Diphenyldisulfid und Tetramethylharnstoff.

Die Oxidation von (1) mit Ozon oder *m*-Chlorperbenzoesäure in Chloroform bei 0°C führt zu den farblosen Sulfonylformamiden (2), den ersten authentischen Verbindungen mit der α -Oxosulfongruppierung^[2].



Die Sulfonylformamide (2) (siehe Tabelle 1) zeigen im IR-Spektrum die erwarteten CO- und SO₂-Banden und im NMR-Spektrum bei Zimmertemperatur ebenfalls Nichtäquivalenz der *N*-Methylgruppen.

Die Quasi-Wittig-Reaktion^[3] von (1) mit *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid führt zu den farblosen Sulfonylformamidinen (3).

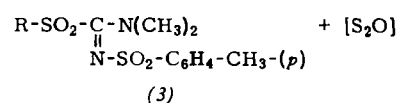
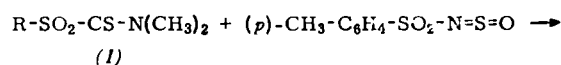


Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen (1)–(3).

Verb.	R	Fp (°C)	Ausb. (%)	νSO_2	νCO bzw. $\nu\text{C}=\text{N}$ (cm^{-1}) (in KBr)
(1a)	C_6H_5	119–120	67	1130, 1285	—
(1b)	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	144–145	55	1130, 1290	—
(1c)	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$	150–151	64	1130, 1290	—
(2a)	C_6H_5	102–103	36	1140, 1287	1680
(2b)	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	79–80	37	1143, 1296	1680
(2c)	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$	104–105	46	1143, 1290	1680
(3a)	C_6H_5	134–135.5	45	1135, 1265, 1297	1620
(3b)	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	178–179	55	1140, 1290, 1300	1625
(3c)	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$	146–148	50	1143, 1287, 1310	1630

Eingegangen am 8. Juli 1968 [Z 831]

[3] A. Senning, *Acta chem. scand.* 18, 1958 (1965).

Eingegangen am 3. Juli 1968 [Z 827]